

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN

Full Text

AN 59:63210 CA

OREF 59:11732g-h,11733a

TI High-molecular-weight, linear arylene siliconates

IN Krimm, Heinrich; Schnell, Hermann

PA Farbenfabriken Bayer A.-G.

SO 3 pp.

DT Patent

LA Unavailable

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 1136114 GB 932326		19620906	DE GB	19600716 <--

AB Macroyclic arylene siliconates I, where A and A₁ are arylenes and R and R₁ are alkyl or aryl groups, are heated at normal pressure, preferably with reesterifying catalysts. Thus, 30 g. siliconate from Me₂Si(OH)₂ (II) and 2 moles 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, m.p. 219.degree., was mixed with 5 mg. Zn stearate and heated in N for 30 min. at 300.degree.. The product, which was tough and elastic at room temp., softened at 160-75.degree., had a relative viscosity of 2.52 in CH₂Cl₂, and did not decomp. when briefly heated to 500.degree.. Without the catalyst, the polymer was formed in 5 min. at 400.degree.. The siliconate obtained from I and 2 moles bis(4-hydroxyphenyl)methane (III), m.p. 220-1.degree., heated with 1 mg. K salt of III per 5 g. to 300.degree. for 20 min., softened at 135-50.degree.. Similar polymers were made from II and 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane with Pb naphthenate, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane with Na p-cyclohexylphenolate, or 1-phenyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane with Mg stearate. The polyesters can be used as coatings, adhesives, or molding compds. of high temp. stability.

AUSLEGESCHRIFT 1136 114

F 31683 IV d/39c

ANMELDETAG: 16. JULI 1960

BEKANNTMACHUNG

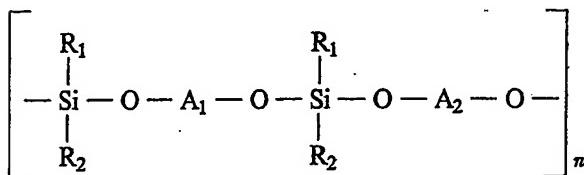
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 6. SEPTEMBER 1962

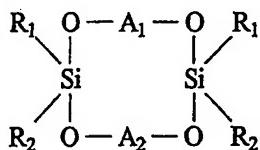
1

Es ist bekannt, hochmolekulare, lineare Organokieselsäurearylenpolyester der allgemeinen Formel



worin A_1 und A_2 Arylenreste und R_1 und R_2 Alkyl- oder Arylreste und n eine ganze Zahl bedeuten, durch Umsetzung aromatischer Dihydroxyverbindungen mit etwa äquivalenten Mengen Dihalogen- oder Dialkoxy- oder Diaroxy-dialkyl-, -diaryl- oder gemischter Alkylarylsilane herzustellen, wobei man im Falle der Verwendung von Dihalogensilanen bei Raumtemperatur in Gegenwart von organischen halogenwasserstoffbindenden Mitteln und gegebenenfalls Lösungsmitteln, im Falle der Verwendung von Dialkoxy- oder Diaroxysilanen bei Temperaturen zwischen etwa 150 und etwa 450°C unter vermindertem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von basischen, Alkali- oder Erdalkalimetalle enthaltenden Umesterungskatalysatoren in Mengen von höchstens etwa 0,005% (berechnet auf das Metall des Katalysators) arbeitet.

Es wurde nun gefunden, daß man hochmolekulare, lineare Organokieselsäurearylenpolyester der erwähnten Art mit verbesserten Eigenschaften, gegebenenfalls insbesondere mit höheren Molekulargewichten, dadurch herstellen kann, daß man makrocyclische Organokieselsäurearylenester der allgemeinen Formel



worin A_1 , A_2 , R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie oben haben, bei Normaldruck, vorzugsweise in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren, erhitzt.

Die makrocyclischen Organokieselsäurearylenester sind leicht durch Erhitzen der bekannten, linearen Organokieselsäurearylenpolyester der erwähnten Art auf hohe Temperaturen, vorzugsweise in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren, und gleichzeitiges Abdestillieren der makrocyclischen Organokieselsäurearylenester aus dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck erhältlich.

Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, linearer Organokieselsäurearylenpolyester

5

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

10

Dr. Heinrich Krimm, Krefeld-Bockum,
und Dr. Hermann Schnell, Krefeld-Uerdingen,
sind als Erfinder genannt worden

2

20 Die Temperaturen, die zur Polymerisation der makrocyclischen Organokieselsäureester benötigt werden, hängen gegebenenfalls von der Art des Katalysators ab und liegen etwa zwischen 150 und 300°C. Ohne Katalysator sind in der Regel Temperaturen von etwa 250 bis 400°C erforderlich.

25 Werden hohe Polymerisationstemperaturen benötigt, so empfiehlt es sich, ein inertes Schutzgas überzuleiten, um oberflächliche Verfärbungen zu vermeiden.

30 Als gegebenenfalls zu verwendende Umesterungskatalysatoren eignen sich z. B. Toluolsulfosäure, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Bleioxyd, Zinkoxyd, Bleiacetat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Bleinaphthenat, ferner Bleicherden oder Kationenaustauscher sowie die Alkali- oder Erdalkalimetalle, -oxyde, -hydroxyde, -hydride, -alkoholate, -phenolate, -carbonate oder -alkylcarboxylate.

35 Die dem erfundungsgemäßen Verfahren zugrunde liegenden makrocyclischen Organokieselsäurearylen-

40 ester können in der obenerwähnten Weise aufgebaut sein und nach hier nicht beanspruchtem Verfahren z. B. aus Hydrochinon, 1,1-Dihydroxynaphthalin,

4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-äthan, 1,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-äthan,

45 1,1-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan, 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan, 1,1-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-butan, 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-butan,

50 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-pentan, 3,3-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-pentan, 2,2-(4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethylidiphenyl)-propan, 1,1-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-cyclohexan, 4,4'-Dihydroxytriphenylmethan, 1,1,1-(4,4'-Dihydroxytriphenyl)-äthan, 4,4'-Di-

hydroxydiphenyl-äther, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfoxid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon und 4,4'-Dihydroxybenzophenon und aus z. B. Difluor-dimethyl-silan, Dichlor-dimethyl-silan, Dibrom-dimethyl-silan, Dichlor-diäthyl-silan, Dichlor-diphenyl-silan, Dimethoxy-dimethyl-silan, Diäthoxy-dimethyl-silan, Diphenoxy-dimethyl-silan, Dimethoxy-diphenyl-silan, Diäthoxy-diphenyl-silan, Diphenoxy-diphenyl-silan, Dichlor-methyläthyl-silan, Dichlor-methylphenyl-silan, Diäthoxy-methyläthyl-silan, Diäthoxy-methylphenyl-silan und Diphenoxy-methylphenyl-silan hergestellt sein.

Während das bekannte Verfahren zur Herstellung der hochmolekularen Kieselsäurepolyester auf einer Polykondensationsreaktion beruht, wobei ein Alkohol oder ein Phenol oder Halogenwasserstoff abgespalten wird und die Kondensation nur in dem Maße fortgeschreitet, wie es gelingt, das Spaltprodukt aus dem Gleichgewicht zu entfernen, also in der Regel nur zu begrenzt hohen Kondensationsgraden, handelt es sich bei dem vorliegenden Verfahren um einen Polymerisationsvorgang, dessen einheitliches Ausgangsprodukt in höchster Reinheit leicht zugänglich ist und der nahezu beliebige Polymerisationsgrade zu erreichen gestattet.

Andererseits kann gegebenenfalls jeder im voraus bestimmbarer und daher gewünschte Polymerisationsgrad durch an sich bekannte Maßnahmen eingestellt werden. So ist es z. B. möglich, durch die Art und Menge des Katalysators oder durch die Wahl des Temperaturbereichs und die Dauer des Polymerisationsvorganges Kettenlänge und Verteilungsfunktion der polymeren Einheiten weitgehend zu beeinflussen. Weiterhin gestattet die Mitverwendung von Kettenabbrechern eine den gewünschten Bedürfnissen entsprechende Einstellung des Polymerisationsgrades. Als Kettenabbrecher sind z. B. hochsiedende Verbindungen der aliphatischen oder aromatischen Reihe mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, wie 2-Äthylhexanol, Hexandiol-1,6, Trimethyloläthan, -propan oder -butan, Phenol und insbesondere substituierte Phenole, wie Äthylphenol und tert. Butylphenol, ferner mono- bzw. polyfunktionelle Siliciumverbindungen, z. B. Phenoxy-trimethyl-silan und Diphenoxy-dimethyl-silan, geeignet.

Es können deshalb sehr leicht und in erheblich kürzerer Zeit praktisch farblose Blockpolymerivate oder beliebig dicke Überzüge mit optimalen Eigenschaften fehlerfrei hergestellt werden.

Die Organokieselsäurepolyester können ferner als Klebe-, Kitt- und Bindemittel sowie als Gieß- oder/und Preßmassen verwendet werden. Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe und biologische Wirkstoffe können gegebenenfalls leicht eingebaut werden.

Auch die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Polyester zeichnen sich durch außerordentlich gute Temperaturbeständigkeit aus. In der Regel können sie ohne weiteres kurzfristig bis auf etwa 500°C erhitzt werden.

Beispiel 1

30 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan und Dihydroxy-dimethyl-silan vom Schmelzpunkt 219°C werden mit 5 mg Zinkstearat vermischt und

unter Überleiten von Stickstoff 1/2 Stunde auf 300°C erhitzt.

Man erhält nach Abkühlen ein völlig farbloses, klares, bei Zimmertemperatur zähes, elastisches Polymerisat. Die relative Viskosität, gemessen in Methylenchlorid, beträgt 2,52. Das Erweichungsintervall liegt bei 160 bis 175°C. Das Produkt kann kurzzeitig bis auf etwa 500°C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt.

Beispiel 2

10 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan und Dihydroxy-dimethyl-silan werden ohne jeden Zusatz 5 Minuten auf 400°C erhitzt. Die anfangs dünnflüssige Schmelze wird dann hochviskos.

Man erhält wie im Beispiel 1 ein farbloses, klares Polymerisat mit einer relativen Viskosität von 2,11.

Beispiel 3

5 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-methan und Dihydroxy-dimethyl-silan vom Schmelzpunkt 220 bis 221°C werden mit 1 mg Kaliumsalz des 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-methans vermischt und 20 Minuten auf 300°C erhitzt.

Man erhält ein völlig farbloses, bei Zimmertemperatur zähes, elastisches Polymerisat mit einem Erweichungsintervall von 135 bis 150°C und einer relativen Viskosität, gemessen in Methylenchlorid, von 1,92.

Beispiel 4

35 8 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen des 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-butans und des Dihydroxy-dimethyl-silans vom Schmelzpunkt 165 bis 166°C werden mit 1 mg Bleinaphthenat vermischt und unter Überleiten von Stickstoff 1/2 Stunde auf 250°C erhitzt.

40 Man erhält ein farbloses, klares, bei Zimmertemperatur zähes und elastisches Polymerisat mit einem Erweichungsintervall von 160 bis 180°C und einer relativen Viskosität von 2,68, gemessen in Methylenchlorid. Die Temperaturbeständigkeit ist die gleiche wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 5

50 5 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen 1,1-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-cyclohexan und Dihydroxy-dimethyl-silan vom Schmelzpunkt 265 bis 266°C wird mit 1 mg p-Cyclohexylphenolnatrium vermischt und 10 Minuten auf 300°C erhitzt.

55 55 Man erhält ein farbloses, bei Zimmertemperatur zähes und elastisches Polymerisat mit einem Erweichungsintervall von 130 bis 145°C und einer relativen Viskosität, gemessen in Methylenchlorid, von 1,72. Die Temperaturbeständigkeit ist die gleiche wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 6

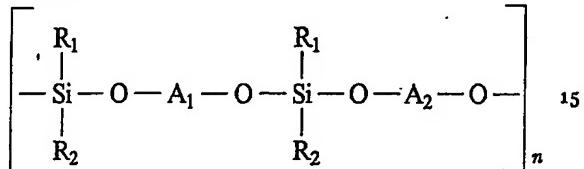
60 5 g des ringförmigen Organokieselsäureesters aus je 2 Molekülen 1,1,1-(4,4'-Dihydroxy-triphenyl)-äthan und Dihydroxy-dimethyl-silan vom Schmelzpunkt 293 bis 294°C wird mit 1 mg Magnesiumstearat unter Überleiten von Stickstoff 10 Minuten auf 280°C erhitzt.

Man erhält ein farbloses, klares, bei Zimmertemperatur zähes und elastisches Polymerisat mit einem Erweichungsbereich von 155 bis 170°C und einer relativen Viskosität von 1,90. Die Temperaturbeständigkeit ist die gleiche wie im Beispiel 1 angegeben.

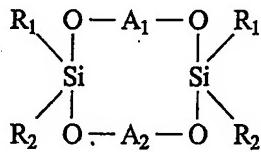
5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, linearer Organokieselsäurearylenpolyester der allgemeinen Formel



(A_1 und A_2 = Arylreste; R_1 und R_2 = Alkyl- oder Arylreste; n = ganze Zahl), dadurch gekennzeichnet, daß man makrocyclische Organo-



kieselsäurearylenester der allgemeinen Formel

(A_1 , A_2 , R_1 und R_2 = gleiche Bedeutung wie oben) bei Normaldruck erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Erhitzen in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren vornimmt.

BEST AVAILABLE COPY